This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

64-089311

(43) Date of publication of application: 03.04.1989

(51)Int.CI.

H01G 1/01 H01B 1/16

H01G 4/30

(21)Application number: 62-245180

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing:

29.09.1987

(72)Inventor: NIWA HIROSHI

YOKOYA YOICHIRO KAGATA HIROSHI KATO JUNICHI

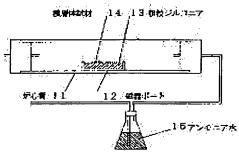
MIHARA TOSHIHIRO

(54) INTERNAL ELECTRODE PASTE FOR LAMINATED CERAMIC OBJECT

(57)Abstract:

PURPOSE: To completely remove organic binder without crack, etc. and to prevent an insulating resistance from decreasing and baking density from reducing by employing internal electrode paste for laminated ceramic object made of a predetermined material.

CONSTITUTION: Internal electrode paste for a laminated ceramic object contains Cu2O having 0.1W10µm of mean particle size as its starting material, and 0.5W10wt.% of organic binder and solvent added to the Cu2O or the Cu2O and inorganic component to be added. In this case, a magnetic boat 12 which places bound-out laminated sample 14 is introduced into a furnace tube 11 having 50mm of inner diameter in a tubular passage, nitrogen gas of 1 liter/min in which 3wt.% of ammonia water 15 at 20° C is bubbled is fed, held at 450° C for 8 hours, thereby reducing the internal electrode.



®日本園特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭64-89311

@Int_Cl_4	战別記号	厅内整理番号		❷公開	昭和64年(1	1989)4月3日
H 01 G 1 H 01 B 1	/01 /16	7048-5E A -8832-5E	براحضة بغرجتي		74.50 - **	• (<u></u>
H 01 G 4	/30		審查請求	水調水	発明の数	I (全7頁)

積層セラミツク体用内部電極ペースト 69発明の名称

> 创特 顧 昭62-245180 昭62(1987)9月29日

❷出 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 玬 羽 明

伊発 者 橨 洋 郎 明 谷 の発 加賀田 팹 憤 ⑦発 眀 者 多 dt 明 鳳 敏 34 勿発 者 松下電器產業株式会社 願 人 砂田 弁理士 中尾 敏男 和代 理 人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 大阪府門真市大字門真1006番地 大阪府門真市大真門真1006番地 松下電器產業株式会社内 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社內 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器虛粜株式会社内

外1名

1、発助の名称

複翻セラミック体用内部電腦ペースト

(j) 平均粒子巡り、1~10μmのCu20 と、前記Cu20に対し0.5~10wt%の有 娘パインダーと、常測とを含有することを特徴と する種屋セラミック体用内部電極ペースト。

(2) 平均粒子径0、1~10μmのCu20 に対し1~50wt%の無機成分を含有し、前記 Cu 2 O及び無機成分の間形分に対し0.5~1 Owt%の有限パインダーを含有することを特徴 とする軸路語彙の範囲第1項記載の階層セラミッ ク体用内部を優ペースト。

(3) 銀機成分が積層セラミック体におけるセ ラミック材料と同一または、これを構成する元素 もしくはその化合物であることを特徴とする特許 請求の範囲第2項記載の推薦セラミック体用内部

(4) 無機成分が積層セラミック体における選

極材料である銅と固能体を形成する元素もしくは その化合物であることを特徴とする特許請求の範 翻第2項記載の機関セラミック体別内部電话ペー

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本舜明は稙暦セラミックコンデンサヤセラミッ ク多層基板等の称層セラミック体の内部電極とし てもちいられる鍼虫たは解を主成分とする合金層 を形成するためにもちいられる電気ペーストに関 するものである。

従来の技術

近年、電腦層とセラミック層とを層状に使用ー 体化した機関セラミック体が簡層コンデンサやセ **ラミック多剤基板等の電子部品として急速に需要** が増大している。

ところで、従来の積層セラミックコンデンサは 焼成温度が1300℃以上のチタン酸パリウム等 をセラミック材料として用いており、内部電低材 料としてはセラミック材料の焼成温度より融点が

特開館64-89311 (2)

高温であるPt.Pd などの高価な金属を用いる必要があった。従って、製品コスト低減のため安価な単金属を内部電極に用いようとする試みが成されている。

これに対し発明者らは900~1000℃の低温で焼成可能な粉ペロプスカイト酸化物を終電体に用い鍋または銅を主成分とする合金を内部電優に用いた額器コンデンサ素子を提案してきた。

またこれとは別にチタン酸パリウム系誘電体を用いNiを内部電極にもちいた憩屋セラミックコンデンサが提案されており、その製造方法については特用収60-1786(1号公報に記載の方法などが知られている。

一方、セラミック多層基原は塊成県度が150 C~1700でと高いアルミナをセラミック材料 に用い、甲やMoを内部電極(配験導体)とする アルミナ多層基板が主体であった。しかしなか ら、電子機器の高度放化とデジタル化に伴いセラ ミック材料の低調電率化と内部電価(配験導体) の低抵抗化が強く望まれている。このため、1M

化性界圏気では完全に除去するのが困難で、有限 パインダーのカーボナイズ現象が発生しやすく、 焼成時にセラミック材料が残留しているカーボン により違元され素子の絶縁抵抗の低下や鏡結密度 の低下が生じることにある。

H z における誘電率が6、7と低く(アルミナでは10)、900~1000℃と低温で焼成可能なA I 2 O a - C a O - S I O z - M g O - B z O a をセラミック材料としNí、Cu、Au、Ag またはA a - P d 等を内部電低(配線事体)とするセラミック多層基板が提案されている。

以上示したような従来の鋼または鋼合金を内部 電缆とする破層セラミック体の内部電極形成に用いられていた内部電弧ペーストは出売原料に鋼合金または食属鋼の粉束もしくは、Cu Oを用いていた。

発明が解決しようとする問題点

しかしなから、上記のような従来の技術では克服すべき二つの間辺点が生じる。このことは内部 関係ペースト及びセラミック材料中に用いられる 有後パインダーに起因している。

すなわち一番目の問題点は、セラミック材料を シート成形するために用いられる有機パインダー 及び内部電低ペーストに含まれる有機パインダー が、内部電極材料の産化が発生しないような非数

題点を有していた。

以上述べたような問題点は、高密度及び高容量 化等のために被磨数の多い番層セラミック体ほど 類響にみられる。

また、内部電極ペーストの出発原料として食器を用いた場合には平均粒子後の小さい金属粉末が必要で、製造等の粉砕に要するコスト、及び防筋処理に要するコストなどのため地金では安価な単金属の利点を充分に生かせないという問題点があった。

問題点を解決するための手段

本発明の額別セラミック体用内部電極ペーストは、出発原料に平均位予径 0、1~10 μmの C u 2 Oを用い、C u 2 Oまたは Cu 2 Oと 認知機能 成分に対し 0、5~10 w t % の有機パイング及 び辞籍を発加したものである。

A: A

本類例の番扇セラミック体用内部電極ペースト を用いることにより、酸化性雰囲気にてクラック の発生等の問題を生じることなく有機パインダー

特制昭64-89311(3)

を完全に除去できカーボンの残留を助ぐことがで きるので、焼成時のセラミック材料の還元による 絶縁抵抗の低下、頑成樹茂の低下を防ぐことがで きる。すなわちCa2Oは金属銀に比べCuOへ の酸化による体質膨脹が約5%と小さいため酸化 性雰囲気でのパインダーアウトの原クラックが発 生しないのである。また、このパインダーアウト 特に生成したCuOは250~650℃の低温で かつ比較的高酸素分圧で完全に還元されるため、 パインダーアウト後のグリーンボディを適当な温 元条件にで還元処理することにより良好な導電性 を有する内部電気を得ることができる。また、C ngOを出発原料に用いた場合には、CuOを出 発原料に用いた場合に比べ内部電循ベーストの印 例・乾燥後の魚膜中における単位体質当たりの魚 **覧含有量が高いため、遵元処理の際の体徴収縮が** 小さく週元処理後のグリーンボデイ及び済結体に クラックやデラミネーションが発生しない。さら に、この遠元処理後のグリーンボデイを内部電極 が酸化されず、セラミック材料が進元されない雰

田気にて焼成することにより、セラミック窓が設 密で絶縁能抗が高く所望の特性を有するととも に、内部電攝刷が酸化物の介在がなく良好な非電 性を有する完全な金銭用である器圏セラミック体 が似られることとなる。

また、無機成分として簡層セラミック体に用いるセラミック材料を構成する元素または、これを含む化合物の形で添加したり、セラミック材料と数和性のあるガラスフリット等を添加することにより、内部電極圏とセラミック圏との接着性を向上させることができる。

さらに、用いるセラミック材料の機結温度や必要とする電極の特性に応じて鋼と合金をつくる他の金属元素を金属、酸化物もしくは他の化合物の形で離削することにより解合金内部電極器を得ることができる。

宝丝网

以下に本発明の内部電極ベーストを積層セラミックはとして被脳ゼラミックコンデンサに適用 した場合の実施例について説明する。

実施例し

誘定体セラミックとして次に示す根成式で表わ される材料を用いた。

(Pb 1.00 Ca 0.000)(Mg1/2 Nba/2)0.70 Tio.26 (Nig/2 W g/2)0.05 O1.020

海電体セラミック粉末は適常のセラミック製造方法に彼い製造した。 新雄した 仮焼条件は 800 で 2 時間 とした。 新雄した 仮焼粉末は 仮雑 新末に対 1 で

スと45 x it sのテレビン 抽を熔剤として添加し三本ロールで返練し電板ペーストとしスクリーン印 数法を用い終電体セラミックグリーンシート上に 内部電極パターンを印刷した。この時の印刷原み は12~18 x m であった。これを電極が左右交 夏に引き出されるように適應し切断した。

このようにして作成した積層はは磁器ボート内に担粒ジルコニアを敷きその上に載せ空気中で昇温速度12℃/hrにで600℃まで昇温し600℃にで5時間保持してパイングーアウトした。

第1個に示すように、パインダーアウトした機 個体試料14を載せた報母ボート12を管状炉中 の内径50mの炉心管11の内部に入れ、20℃ 3 w 1 % アンモニア水15をパブリングした意素が スを毎分1リットル液し450℃で8時間保持 し、内部価値を違元した。

第2 図に焼成時の動層体を入れるマグネシア磁器器の断衝を、また第3 図に焼成炉炉心管の断面をそれぞれ示す。マグネシア磁器容器21 内には上述の仮換器22を体機の1/3 程度敷きつめ

转前昭64-89311(4)

た上に200メッシュの2m02粉23を約1歳 敷き、そのうえに内部電極を適元処理した務度体 2.5を聞いた。マグネシア磁器の蓋2.4をし、管 状態気炉の炉心質26内に押入し、炉心管内を口 ータリーポンプで股気したのちNa-Ha混合ガ スで遺換し、酸素分圧がしx10~となるようN2 とHュガスの混合比を調節しなから混合ガスを流 し、980℃まで400℃/hェで昇温し2時間 保持後、400℃/hrで降温した。炉心管内の Pozは挿入した安定化ジルコニア酸素センサー 2.7の大気間と炉内部側に構成した白金電極から 引き出した電福間の地区 E(V)から次式から求め

Po $z = 0.2 \cdot axp(4 FE/RT)$ ここでFはファラデー定数96489クーロン,Rはガ ス定数 8.3|44J/deg·nol, T は絶対温度である。

租回セラミックコンデンサの外形は2.8x1.4x0. 9 m で、有効電経面数は一層当たり1.3 J 25 m t(1,7 5x8,75mm),電磁器の浮みは3.0-4.0μm, 誘電体 圏は一周当たり25.0×eで有効風数は20層。上下に

製造

無効度を7度ずつ設けた。このようにして得られ た積層セラミックコンデンサに外部電源として! n - G a 合金を盘布し、室盛における容量、 t a n 8を J V の交換電圧を印加し 1 k ll 2 の間被数で 創度した。また抵抗率は50 V / m の電圧を印加後

第1歳に容量、tanδ、抵抗値、及び得られ た箱屋セラミックコンデンサの構造欠陥や製造工 程中に発生した問題点を勝考機に示した。

(以下全白)

章	インダーアウト後 クラック研集	1元処理後クラック	アラミ ネーション船				ペイングーアウト後 クラック発生	5部電像ペーストロ! 帯を発生			インダーアウト設 クラック発生	収費であることを示
展抗 (2)	_	1	- 2	3.0<30 11	5.0.10 11	4.0×10 II	1	1	4.5×10 11	4.3~10 "	1	戦闘外の比
tan 6	ı	-	48	32	26	87	I	L	28	30	1	(数明の) はず。
を	-	-	88	ध्य	138	186	i	,	135	130		- W
エチドゥマン コースを含む (***)	2.5	2.5	2.5	2.5	2,5	2.5	2.5	0.8	0.5	01	ŞĪ	: 試料番号に*和を付けたものは、本発明の範囲外の比較例である。 : - 印は初定不可能であったことを示す。
	0.5 µ m	1.2 µ m	0.05 am	0.145	17	1		1.2am	-	_	1	母に 印名 御定不可数
l	S	3	3	0 2 3	C ₀ 20	203	0 1 2	OE NO	Çuz0	Cu20	Cuz	本品
	*	1	#			٥	*	* 8		0	-	#2:
	展抗 (S)	出現原料 エチルセル 容型 tan 5 低抗 ロース含有料(nF ¼・10→) (32) (wiž) (wiž) (wiž) (32)	出現原料 エチルセル お屋 tan 5 版抗 頃 4 (2)	田琬原和 エチルゼル お屋 tan 5 低抗 備 % (42) (42) (42) (42) (42) (42) (42) (42)	田琬原料 エケルセル 容服 tan 5 低抗 備 物 (8.1) (8.2) (8.2) (8.2) (8.15) (8.15) (8.2) (8.15) (8.2) (8.2) (8.15) (8.2) (8	出現原料 エチルゼル 容服 tan 5 (45) (42) (42) (42) (42) (42) (42) (42) (42	田路原料 エチルセル お屋 tan 5	出現原料 エチルゼル お取 tan 5 低抗 D - 大学 イン	出現原料 エケルセグ 容量 tan ら 低抗 備 % (3.) (4.5) (4.6) (4.5)	田琬原 # エチルセル お屋 tan 5 (2) (2) (42) (42) (42) (42) (42) (42) (田遊原 8 エチルゼル お屋 tan 5 低抗 Cot 5 μm 2.5	田遊原 8

第1級から明らかなように、出苑原料としては パイングーアウト時のクラックや違元処理時及び 姓成時のデラミネーションの第生しない Cu 2 O か好ましい。また、 その平均粒子ほとしては 0. 1~10μmが好ましいことがわかる。すな わちO、1×mより小さい場合には、内部電振べ ースト印刷時のパッキングが充分でなく金額の密 歴が低く還元処理後クラックが発生したり焼成時 にデラミネーションが発生することとなる。一 方、10μmより大きい場合にはパインダーアウ ト時にCu20の酸化による体徴膨脹によりク

有機パインダーの添加量としては、CuzOに 対し口、5~10wt%が最適であると思われ る。有機パインダーの認加量かり、5wt%未満 では電極ペーストとしてのチクソ性が値下し印刷 時に歯みが飛生し好ましくない。一方、10wt %より多いとパイングーアウト特に有様パインダ 一の分解により発生する多量の分解ガスによりク ラックが発生し好ましくない。

特開昭64-89311(5)

ところで、実施例1では有機パインダーとして エチルセルロースを用いたがアクリル樹脂等の他 の有機パイングーを用いてもよい。

実施刷2

速

おりる、保証

15

쾰

誘電体セラミック材料、およびそのシート化に ついては実施例1と同様の方法を用いた。

内部電極ペーストとしては平均粒径1.2μmのCu2O(Cu2Oとして純度99%)を出発原のはに用い、Cu2Oに対し0.5~60 Wt %のの無機成分(第2表に示すような調散体セラミックがはからにこのでu2O及び無機成分のからにこのでu2O及び無機ののかはなのでu2・5 ut &のエチルセルロースと 5 ut &のエチルセルロースと 6 ut &のアンカーン に のでu2 に を ののでu2 ののでu2 に を ののでu2 ののでu2 に を ののでu2 ののでu2 に を ののでu2 ののは が と のと の は が 2 の を の と の は が 2 の の は 料 を 作 報 した。

このようにして作製した種類体を実施例1と同

株にして選元処理及び焼皮を行い部層セラミックコンデンサを作製し、In-Ga合金を外部電揺として途市した。この試料について室温における容量、tan3を1Vの交流電圧を印加し1kHzの関鉄数で測定した。また抵抗率は50V/mの電

第2表に容量、tan6、抵抗値、及び得られた機局セラミックコンデンサの構造欠陥や製造工程中に発生した問題点を顕写機に示した。

(以下全白)

鮮2妻から明らかなように、 純電体セラミック

		77.7									
		遠元処理後クラック									近年十二年
(છ)	3.2-10 H	-	1.2×10 11	1.8.10 11	2.0×10 ¤	1.0×10 #	0.8×10 n	1.3~10 #	1.5-10 4	1.3-10 19	子の色でか
表面 (10 mm) (10 mm	8	-	38	32	93	82	88	83	28	s	品田林の
E	23	ī	276	912	240	8	E	83	308	012	6
蒙		\$	0	9)	8	\$	\$	\$	0	\$	4
編集(837)	0.5 20	0.5	I	9	S	88	≘	91	2	2	ŧ
英分名	4 諸電体セラミック材料	 ,	*				QQ.	PKN11.9 W. 13 10 5 10	Tiūz	-	・ 本語 日田・・四本社はなりよりは、土田田の新田井の土野西方のかって予察す。
T TABLE	2	<u>~</u>	_	2	9	=	=	23	2	_	

なお、本裏施例では誘電体セラミック材料と同一またはこれを構成する元素もしくはその化合物を最加した場合についてのみ示したが、セラミック材料と親和性のあるホウケイ酸亜鉛ガラス等のガラスフリットを無機成分として添加しても同様

特開昭 64-89311 (6)

の効果が得られる。

実施刷3

誘電体セラミックとして次に示す組成式で扱される材料を用いた。

(Pb c.s Ca c.s)(Mg1/2 Nb2/2)0.50

(Ni112 W 112)0-1 O 5

シート化については実施例1及び2と同様の方法 を用いた。

内部電係ペーストとしては平均拉径1.2μmmのCu2O(Cu2Oとして純度99%)を出発類料に用い、網と合金を形成する金属として平均粒子径1.0μmのNiをCu2O及びNiに対し40wtとのCu2O及びNiに対し2.5wt\$のエチルセルロースと4.5wt\$のテレビン治を溶剤として診癒して三本ロールで混論しているを溶剤として診癒して三本ロールで混論している。これを関係が左右交互に引き出されるように被勝し切断した。また、このときの有効層数は20層とした。

により別が放状となり内部電低としての機能を失うため容量が得られなくなったと考えられる。一方、本発明のNIを含有した内部電低ペーストを用いた場合には、この合金の融点が1150℃を魅えるため焼成中に溶験することなく内部電極が焼結し良好な内部電低をもつ機関セラミックコンデンサが得られることとなる。

なお、本実施例では金属Niを用いたが、その他の化合物の形で用いても同様の効果が得られる。また、その他の例と合金を形成りの内部を最近ない。また、その他の例と合金を形成りの内部電極を対した。ない。実施例2で示した、内部電極とで、実施例2で示した、内部電極とで、実施例2で示した、内部電極とではあり、技術とのはなりを類と合金を形成する。というはその化合物と同時に常加することにより、後ろのかのでは、というに適した内部電極というにある。

以上の三つの実施例より明らかなように、本発

次にこの番届体を実施例1及び2と同様にして 週元処理したのち、1150℃にで酸素分圧が1 ×10°となるような条件にて流成した。

一方、比較例としてNiを含まない内部電優ペーストを作製し、上記と同様にして摂避セラミックコンヂンサを作製した。

このようにして得られた費層セラミックコンデンサに In-Ga 合金を外部電径として途市した。この試料について監督における容量、tan &を1 Vの交流電圧を印加し1k # 1 の居該数で測定した。

その結果、Niを含有した本分別による内部電極ペーストを用いた試料においては、容量が1.2 nFでtan 8が20×10 **と良好な結果が得られた。一方、比較例としてNiを含有しない内部電極ペーストを用いた試料では容量が得られなかった。

このことは、焼成温度が1150℃と高くNIを含有しない場合には、銅の融点1083℃を超えるため焼成中に質が容融し、この際の表面張力

明による平均位子径〇・1~10μmのCu2Oと、Cu2Oに対し〇・5~10wt%の有機パイングー、さらに溶剤を含有することを特徴とする設置セラミック体育内部電弧ペーストもしくは、Cu2Oに対し1~50wt%のセラミック材料と関一または、これを構成する元素もしたの化合物または解と固好体を形成する元素もしたの化合物を報復成分として含有することを特性とするの化合物を報復成分として含有することを特性とするのでは、Cu2の体質のない。

なお、本実施例では彼暦セラミック体として復 題セラミックコンデンサに限って説明したが、セ ラミック多層基板やセラミック後層アクチュエー 夕等の他の簡単セラミック体において本発明の内 部電低ペーストを用いることにより同様の効果が 得られることは言うまでもない。

義明の効果・

本
現
明
の
内
記
観
在
ベ
ー
ス
ト
を
用
い
る
こ
と
に
よ
り
、
ク
ラ
ッ
ク
ウ
で
ラ
こ
た
ア
の
相
立
た
和
の
の
相
立
た
和
の

特開昭64-89311(プ)

発生しない信頼性の使れた鋼または銅合金を内能電低とする鉄度セラミック体を得ることができるとともに、数度セラミック体の多徴異化が可能となり部品の高性能化と高密度実験が可能となる。また縄金風粉末より要価な鋼酸化物粉末を内部電価の出発原料に利用でき、電極コストを削減できる。

4. 図面の簡単な説明

第1 関は本発明の一実施例における内部電極の 建元装置を示す断面図、第2 団は焼成料のマグネ シア容器の断面図、第3 図は焼成炉炉心管断面図 である。

11…炉心管、12… 磁器ポート、13… 磁板ジルコニア、14… 技層体試料、15…ア ンモニア水。

代理人の氏名 井理士 中息維男 ほか1名

